

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/055603 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 61/34, C08J 5/24, B32B 15/08, H05K 1/03, 3/46 // C08L 61/34, 63:00, (C08L 61/34, 61:34, 63:08)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00063
- (22) 国際出願日: 2002年1月10日 (10.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-2763 2001年1月10日 (10.01.2001) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大堀 健一 (OEHORI,Kenichi) [JP/JP]; 〒308-0854 茨城県下館市女方244東新田ハウス6-206号 Ibaraki (JP). 中村 吉宏 (NAKAMURA,Yoshihiro) [JP/JP]; 〒308-0000 茨城県下館市幸町1-24-23 Ibaraki (JP). 村井 曜 (MURAI,Hikari) [JP/JP]; 〒307-0001 茨城県結城市結城13481-3 Ibaraki (JP). 武田 良幸 (TAKEDA,Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒308-0857 茨城県下館市小川1444-81 Ibaraki (JP). 平井 康之 (HIRAI,Yasuyuki) [JP/JP]; 〒323-0822 栃木県小山市駅南町3-3-3 みやま荘202 Tochigi (JP). 鴨志田 真一 (KAMOSHIDA,Shinichi) [JP/JP]; 〒308-0846 茨城県下館市布川1015 布川ハウス3-202
- Ibaraki (JP). 垣谷 稔 (KAKITANI,Minoru) [JP/JP]; 〒308-0854 茨城県下館市女方240紫水寮 Ibaraki (JP). 阿部 紀大 (ABE,Norihiro) [JP/JP]; 〒308-0854 茨城県下館市女方240紫水寮 Ibaraki (JP). 沼田 俊一 (NUMATA,Syunichi) [JP/JP]; 〒317-0055 茨城県日立市宮田町3-1-15 Ibaraki (JP). 相沢 輝樹 (AIZAWA,Teruki) [JP/JP]; 〒321-0158 栃木県宇都宮市西川田本町2-9-37 Tochigi (JP). 七海 竜 (NANAUMI,Ken) [JP/JP]; 〒308-0000 茨城県下館市幸町3丁目2番13号 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 津国 整 (TSUKUNI,Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, AND PREPREG, LAMINATE FOR CIRCUIT BOARD, AND PRINTED CIRCUIT BOARD EACH MADE THEREWITH

A1

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、配線板用積層板及びプリント配線板

(57) Abstract: A thermosetting resin composition which comprises 35 to 75 parts by weight of (A) a thermosetting resin comprising as the main component a compound having a dihydrobenzoxazine ring, 10 to 25 parts by weight of (B) a polycondensate of a phenol, a compound having a triazine ring, and an aldehyde, and 10 to 40 parts by weight of (C) an epoxy resin, per 100 parts by weight of the sum of the organic solid matters in the ingredients (A), (B), and (C), the ingredient (C) comprising (i) a bisphenol F epoxy resin having a weight-average molecular weight of 1,000 to 3,000 or (ii) an epoxy resin mixture of a bisphenol F epoxy resin having a weight-average molecular weight of 1,000 to 3,000 with a bisphenol A epoxy resin, the amount of the ingredient (i) or (ii) being 0 to 100 wt.% based on the ingredient (C).

(統葉有)

WO 02/055603



(57) 要約:

本発明は、下記成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、（A）ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とする熱硬化性樹脂35～75重量部；（B）フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類の重縮合物10～25重量部；及び（C）エポキシ樹脂10～40重量部を含み、かつ

該成分（C）中に、成分（C）の0～100重量%の量で、（i）重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂、又は（ii）重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合エポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、配線板用積層板及び配線板を開示する。

明細書

熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、配線板用積層板及びプリント配線板

5

技術分野

本発明は、熱硬化性樹脂組成物、及びその用途、例えばプリプレグ、プリント配線板用積層板及びプリント配線板、成型材料、接着用組成物に関し、特に、低誘電正接を生かしたMHz帯以上の高周波用回路基板、及び高弾性率を生かしたビルドアップ型ベース基板用のガラス基材含浸に適した熱硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

近年、電子機器に対し、全般的に、軽薄短小化が要求されている。それに対応し、これらの機器の内部に使用されているプリント配線板は、4～10層を中心であるが、高密度実装に対応するために、ファインパターン化、更には薄型化、ビルドアップ構成化が図られている。

プリント配線板は、高周波回路で使用する際の伝送損失を抑制し、温度域や周波数帯域で回路の安定作動化させるため、低誘電正接でかつ、広い温度域や広い周波数帯域で安定であることが求められている。また、薄型、高密度化が可能なビルドアップ基板には、表層ビルドアップ層に寸法膨張収縮率の大きい材料を使用することが多く、表層ビルドアップ層の硬化時や冷却時の収縮により、大きな反りが発生しやすい。そのため、内側のコア層の両面配線板や多層配線板が、薄型、高剛性であることが求められている。また、はんだの鉛フリー化にともない、はんだの融点が高温化することが予想され、高い吸湿耐熱性や信頼性が求められている。

したがって、プリント配線板用材料は、低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高ガラス転移点(T_g)の全部の特性を充分に有することが必要である。

- 加えて、安全性の面から難燃性であることが求められる。このため、ハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物又はリン系難燃剤等を併用して難燃化を図ってきた。しかし、近年、環境汚染や毒性の面から使用物質規制の動きが高まり、特にダイオキシン等の有機ハロゲン物質の毒性、発がん性が問題となっている。
- 5 そのため、ハロゲン含有物質の低減、削減が強く求められており、ハロゲンフリー材の定義として、JPCA規格として、各ハロゲン元素の含有量が0.09重量%以下と定められている。この規格値を満足させるためには、樹脂使用量が最も少なく、最小樹脂重量がプリプレグ全重量中の38%程度で、樹脂中へのハロゲン含有量が最も多くまで許容される場合でも、使用樹脂中の各ハロ
- 10 ゲン元素の含有量を0.25重量%以下に抑制する必要がある。
- 上記の要求を満たすため、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、イソシアネート樹脂の改良や変性等を用いた材料が研究されてきた。その中で、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する樹脂は、低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tg、難燃性等の優れた特性を有しているため、配線板用基板等への利用が
- 15 図られている。しかし、ベンゾオキサジン環を有する樹脂は骨格がリジッドであり、韌性がない。そのため、外形打ち抜き加工時に層間はくりが発生しやすく、また、小径ドリル加工時の切り粉の排出性が悪く、ドリルビットの折れが発生しやすいという問題があった。このような問題を解決するためには、特開平11-158352号公報に開示されているように、前記樹脂組成物中に、
- 20 エポキシ樹脂を有機固形分100重量部中の40重量部以上配合することが必要である。しかし、このようにエポキシ樹脂を比較的多量に配合すると、本来の特長である低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tgと優れた加工性が失われること、薄物材料において難燃性の規格UL94におけるV-0の難燃性を達成できること等の問題があった。
- 25 そのため、低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tgで、かつ熱硬化性樹脂組成物中のハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.25重量%以下であり、更に難燃性の規格UL94においてV-0を達成するプリント配線板材料が求められている。

発明の要旨

本発明は、上記の問題を解決することを目的とし、ハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.25重量%以下であり、かつ低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tg、難燃性等の特性と加工性がバランス良く優れた熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、配線板用積層板及びプリント配線板、成型材料、接着用組成物を提供するものである。

本発明は、熱硬化性樹脂組成物であって、下記成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、

- (A) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とする熱硬化性樹脂35～75重量部；
(B) フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類の重縮合物10～25重量部；及び
(C) エポキシ樹脂10～45重量部を含み、かつ
該成分(C)中に、成分(C)の4～100重量%の量で、
15 (i) 重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂、又は
(ii) 重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合エポキシ樹脂
を含む熱硬化性樹脂組成物に関する。

20

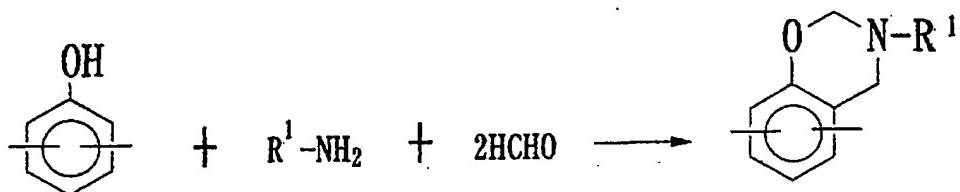
発明を実施するための最良の形態

本発明の成分(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とする熱硬化性樹脂としては、ジヒドロベンゾオキサジン環を有し、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環反応により硬化する樹脂であれば特に限定されない。
25 成分(A)は、低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tg、高い難燃性等の特長と打ち抜き加工性の両方を考慮すると、本発明の組成物中に、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、35～75重量部、好ましくは40～70重量部含まれる。

更に、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とする熱硬化性

樹脂の軟化点を110℃以下にすることにより、骨格がリジッドで韌性がないという欠点を低減し、外形打ち抜き時の層間はくりの低減や、多層配線板の内層回路と接する樹脂層との接着力を示す内層ピール強度の向上に効果がある。

本発明によれば、成分(A)は、フェノール性水酸基を有する化合物、第一級アミン及びホルムアルデヒドから、下記式：



式中、R¹は、アルキル基、シクロヘキシリル基等のシクロアルキル基、フェニル基、アルキル基若しくはアルコキシリル基で置換されていてもよいフェニル基等の芳香族基である。

10 で示される反応式により製造することができる。

上記のフェノール性水酸基を有する化合物としては、多官能フェノール、ビフェノール化合物、ビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合物、フェノール樹脂が挙げられる。多官能フェノールとしては、カテコール、ヒドロキノン、レゾルシノールが挙げられる。ビスフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びその位置異性体、ビスフェノールS、テトラフルオロビスフェノールAが挙げられる。また、フェノール樹脂としては、レゾール樹脂、フェノールノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、ベンゾグアナミンフェノール樹脂、フェノール変性ポリブタジエン等が挙げられる。

20 また、ホルムアルデヒドは、ホルマリン、パラホルムアルデヒド等の形で用いることができる。更に、第一級アミンとしては、メチルアミン、シクロヘキシリアミン、アニリン、置換アニリン等が挙げられる。

本発明によれば、フェノール性水酸基を有する化合物と第一級アミンとの混合物を、70℃以上に加熱したホルムアルデヒドに添加して、70～110℃、好ましくは90～100℃で、20～120分反応させ、その後、120℃以下の温度で減圧乾燥することにより、合成することができる。

本発明の成分（B）フェノール類と、トリアジン環を有する化合物と、アルデヒド類との重縮合物を得るために、使用するフェノール類としては、フェノール又はピスフェノールA、ピスフェノールF、ピスフェノールS等の多価フェノール類や、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、アミノフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ1種類又は2種以上の併用することができる。フェノールとピスフェノールAの組合せ、又はフェノールとアルキルフェノールを組み合わせて用いた場合には、フェノールを単独で用いるより反応性が抑制され成形性に優れ好ましく、ピスフェノールAやアルキルフェノールを単独で用いるより難燃性に優れ好ましい。

また、トリアジン環を有する化合物としては、メラミン又はベンゾグアニミン、アセトグアニミン等のグアナミン誘導体、シアヌル酸又はメチルシアヌレート、エチルシアヌレート等のシアヌル酸誘導体や、イソシアヌル酸又はメチルイソシアヌレート、エチルシアヌレート等のイソシアヌル酸誘導体等が挙げられる。耐熱性や難燃性が良好であり、かつ低価格なメラミンが適しており、トリアジン環を有する化合物の種類及び使用量を目的に合わせて選定し、N含有量を調整し難燃性、反応性、耐熱性の最適化が可能である。

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキシメチレン等が挙げられ、これらに限定されるものではないが、取扱いの容易さから、ホルムアルデヒドが好ましく、特にホルマリン、パラホルムアルデヒドが好ましい。

本発明で使用する変性フェノール樹脂の合成方法は、前記のフェノール類、トリアジン環を有する化合物、アルデヒド類の主材料を所望のN（窒素）含有量、水酸基当量になる配合で、触媒下に反応させる。このときの触媒としては、トリアジン環を有する化合物の溶解性が良好なことから塩基性触媒が好ましく、なかでも金属等が触媒残として残ると電気絶縁材料として好ましくないため、アミン類が好ましい。反応の順序は制限されず、主材料すべてを同時でも、2種の主材料を先に選択的に反応させることもできる。アセトン、メチルエチルケトン等の各種溶媒下の存在下で反応させることにより安定制御が可能となる

ので好ましい。反応物は、中和、水洗、加熱処理、蒸留等を常法に従って行い、未反応のフェノール類、アルデヒド類、溶媒を除去して本発明で使用する変性フェノール樹脂を得る。

上記において、フェノール類に対するアルデヒド類のモル比は、特に限定されるものではないが、0.2～1.5が好ましく、0.4～0.8がより好ましい。また、フェノール類に対するトリアジン環を有する化合物との重量比は、樹脂化と難燃効果の両方を考慮すると、10～98：90～2であることが好ましく、50～95：50～5であることがより好ましい。

更に、本発明の変性フェノール樹脂を数種組合せ、また、他のフェノール類のノボラック樹脂と併用して硬化剤として使用することにより、単独では得られない成形性や難燃性、耐熱性を得ることが可能であり、目的に応じ併用することも好ましい。

また、成分(B)は、個々の成分の反応における比率及び熱硬化反応性を考慮すると、本発明の組成物中に、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、10～25重量部、好ましくは15～20重量部含まれる。

本発明に使用する、成分(C)エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、ジグリシジルエステル系エポキシ化合物等が挙げられるが、特に制限されない。単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

更に、本発明の一例によれば、本発明の組成物中に(i)ビスフェノールF型エポキシ樹脂、又は(ii)ビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物であるエポキシ樹脂(以下、混合エポキシ樹脂と略す)を含まない場合、成分(C)は、打ち抜き加工性と誘電正接(更に、弾性率、難燃性及びTg)の両方を考慮すると、本発明の組成物中に、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、10～40重量部、好ましくは15～40重量部含まれる。

本発明の他の例によれば、成分 (C) 中に、(i) ビスフェノールF型エポキシ樹脂又は(ii) 混合エポキシ樹脂を、その一部又は全部に含む。ここで、成分(i)及び(ii)は、重量平均分子量 (M_w) が、1,000～3,000であり、1,500～2,500であることが好ましい。成分(i)及び(ii)の例として、三井化学株式会社製R-304PD又はR-364が挙げられる。成分(C)中に、成分(i)又は(ii)を、成分(C)の0～100重量%含み、4～60重量%含むことが好ましい。言い換えると、成分(C)は、その一部又は全部として、成分(i)又は(ii)を、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、2～30重量部で用い、2～25重量部用いることが好ましい（ここで、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、又は混合エポキシ樹脂の量は、当然に、成分(C)の量を超えることはない）。なお、成分(C)の一部又は全部として、成分(i)又は(ii)のいずれかを用いる場合、成分(C)は、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、10～45重量部であり、30～45重量部であることが好ましい。成分(i)又は(ii)は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と比べ、難燃性に優れるため、本発明の目的を損なうことなく、上記の量を添加することができる。

本発明の組成物には、成分(D) 無機充填剤を含ませることができる。成分(D) 無機充填剤としては、公知の材料を用いることができ、特に限定されず、使用する目的に応じ選択することができる。水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライトやハイドロタルサイト等の無機水和物、クレー、タルク、ワラストナイト、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、ガラス粉等の汎用されている無機充填剤；ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシズズ酸亜鉛等のB又はS_n系充填剤；酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物；又は赤リン等の無機リン系材料；銅や亜鉛等の硝酸塩等が挙げられる。

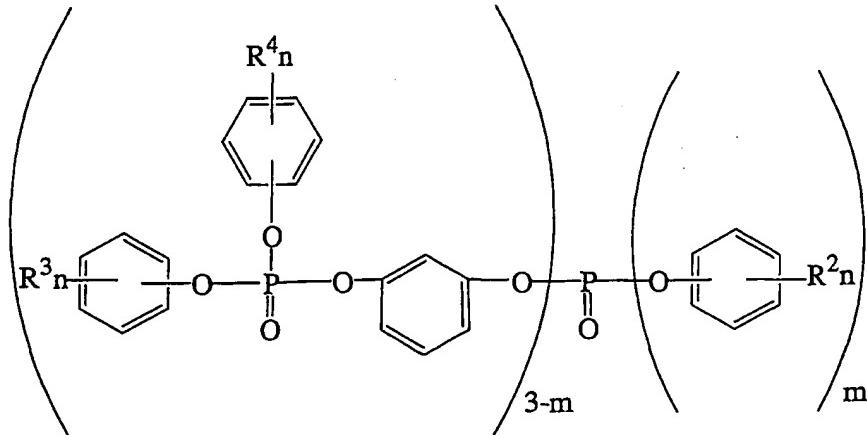
また、無機充填剤は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、モリブデン酸亜鉛等により、コーティング又は表面処理して、有機成分との接着性や、耐熱性、温湿度に対する安定性や安全性を向上させることが好ましい。

成分(D) 無機充填剤は、成分(A)、(B)及び(C)の有機固形分の総量100重量部当たり、5～300重量部が好ましく、10～260重量部が

より好ましく、20～250重量部が更に好ましく、30～100重量部が特に好ましい。

また、非ハロゲン材料のみを使用して目標の難燃性を達成するためには、本発明の熱硬化性樹脂組成物においてもトリアジン環の含有率、つまり難燃化に効果のあるN含有率は、有機樹脂固体分中の5重量%程度までが限界であり、難燃性の規格UL 94においてV-1又はV-0を達成するためには、他の特性や成形性を無視して特殊なエポキシ樹脂を使用するか、フェノール樹脂組成物を極端に增量しないかぎり不可能である。そのため、難燃性の規格UL 94においてV-1又はV-0を達成するためには、添加物による難燃補助作用が必要である。そのため、無機充填剤を5部以上添加して可燃性物質の存在率を減少させることができが好ましく、更に、難燃性の規格UL 94においてV-0を達成するためには、無機充填剤として無機水和物を30部以上使用することが好ましい。また、添加剤としてリン含有物を使用しない場合は、100部以上が好ましく、耐トラッキング性の向上も図れる。更に、無機充填剤の添加量は、得られるエポキシ樹脂組成物は、金属箔との接着性、耐熱性や加工性、絶縁性等の目標値に加えて、不織布や織布基材等と複合成形することを考慮すると、260部以下が好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、(E)縮合リン酸エステルを配合することができる。縮合リン酸エステルは、例えば、下記式：



20

式中、R²、R³及びR⁴は、それぞれ、アルキル基、シクロヘキシリ

基等のシクロアルキル基、フェニル基（アルキル基若しくはアルコキシル基で置換されていてもよいフェニル基を含む）等の芳香族基からなる有機基であり、かつそれぞれ異なっていてもよく、mは、1、2又は3であり、nは、R²、R³又はR⁴の置換基数を示し、R²、R³又はR⁴で、それぞれ独立して0、1又は2である、

5 で表される構造を有する。縮合リン酸エステルは、リン酸エステルを縮合させて高融点化することにより、高温耐药品性、耐湿耐熱性、Tgを大幅に低下させるという欠点を克服する効果がある。

成分(E)は、難燃性を向上させるものであり、難燃性向上の効果と耐湿耐10 熱性及びTgの両方を考慮すると、成分(A)、(B)及び(C)の有機樹脂 固形分100重量部当たり、5～35重量部が好ましく、5～30重量部がよ 15 り好ましく、5～20重量部が更に好ましく、10～20重量部が特に好まし い。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、(F)エポキシ化ポリブタジエンを含有15 させることができる。(F)エポキシ化ポリブタジエンは、該成分(A)、(B) 及び(C)の有機固体分の総量100重量部当たり、1～20重量部が好まし く、1～15重量部がより好ましく、1～10重量部が更に好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、(G)共重合成分を含有させることができる。(G)共重合成分であり、かつアクリロニトリル、アクリル酸、アクリ 20 ル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、ブタジエン、メタク リル酸エチル、メタクリル酸ブチル及びスチレンからなる群より選択される少 なくとも1のものであることが好ましい。成分(G)は、打ち抜き性及び内層 ピール向上の効果と難燃性及びTgの両方を考慮すると、該成分(A)、(B) 及び(C)の有機固体分の総量100重量部当たり、1～20重量部が好まし 25 く、1～15重量部がより好ましく、1～10重量部が更に好ましく、1～5 重量部が特に好ましい。この重合体としては、表層部分に内側のコア部分と異 なる組成をコートしたコアシェル構造のものも含まれ、また、表層にカップリ ング剤で処理しても、官能基を導入したものを用いても良い。成分(G)は、 打ち抜き性、内層ピールを向上可能とするものである。

これらの成分のほかに、必要に応じて、着色剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線不透過剤等を配合することができる。

- 本発明の組成物は、成分を有機溶剤に溶解又は分散させたワニスとして使用することが好ましい。有機溶剤としては、特に制限するものではないが、ケト
5 ン系、芳香族炭化水素系、エステル系、アミド系、アルコール系等を用いるこ
とができる。具体的には、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケト
ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等が、芳香族炭化水素系とし
ては、トルエン、キシレン等が、エステル系溶剤としては、メトキシエチルア
セテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチ
10 ル等が、アミド系溶剤としては、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-
メチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等が、アルコール系溶剤
としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコー
ルモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレン
15 グリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリ
コールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコール
モノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレ
ングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエー
テル等が挙げられる。これらの溶剤は、1種又は2種以上を混合して用いるこ
とができる。
- 20 本発明のプリプレグに用いる織布及び不織布の基材としては、紙、コットン
リンターのような天然繊維基材、アラミド、ポリビニルアルコール、ポリエス
テル、アクリルのような有機合成繊維基材、ガラス、アスペストのような無機
繊維基材が使用される。耐燃性の見地から、ガラス繊維基材が好ましい。ガラ
ス繊維基材としては、Eガラス、Cガラス、Dガラス、Sガラス等を用いた織
25 布や短纖維を有機バインダーで接着したガラス不織布、更に、ガラス繊維とセ
ルロース繊維とを混抄したものがある。

本発明によれば、織布や不織布等の基材に前記ワニスを含浸し、乾燥してプリプレグを製造することができる。得られるプリプレグは、必要に応じて必要枚数を重ねあわせ、その両面に銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を構成後、加

圧、加熱プレスすることにより、金属張積層板とすることができます。

本発明によれば、金属箔張積層板の金属箔に対して回路加工を施すことにより印刷配線板とすることができます。回路加工は、例えば、金属箔表面にレジストパターンを形成後、エッティングにより不要部分の箔を除去し、レジストパターンを剥離後、ドリルにより必要なスルーホールを形成し、再度レジストパターンを形成後、スルホールに導通させるためのメッキを施し、最後にレジストパターンを剥離することにより行うことができる。このようにして得られた印刷配線板の表面に更に上記の金属箔張積層板を前記したのと同様の条件で積層し、更に、上記と同様にして回路加工して多層印刷配線板とすることができます。この場合、必ずしもスルホールを形成する必要はなく、バイアホールを形成してもよく、両方を形成することができる。このような多層化は必要枚数行われる。

上記のようにして作製された印刷配線板を内層回路板として、これの片面又は両面に接着剤付き金属箔を積層することができる。この積層成形は、通常加熱加圧下に行われる。金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。得られた金属張積層板には、上記と同様に回路加工を施し、多層印刷配線板とすることができます。本発明における熱硬化性樹脂組成物、並びにそれを用いたプリント配線板材料は、特に、低誘電正接を生かしたMH_z帯以上の高周波用回路基板又は、高弾性率を生かしたビルドアップ用ベース基板の用途に有用である。

20 実施例

以下に本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。以下、特に断らない限り、部は「重量部」を、%は「重量%」を意味する。

合成例1

25 (A-1) ジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂の合成

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5L容フラスコに、ビスフェノールF 1,000gとメタノール920gを加え、攪拌しながら、50℃で溶解した。そこに、パラホルム652gを添加した。更に、攪拌しながら、アニリン930gを1時間かけて滴下し、1時間後に78~80℃になるようにし

た。還流下7時間反応させた後、減圧し、圧力360mmHgで減圧濃縮した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、樹脂の温度が110℃になった時点で、減圧度を高めて、90mmHgにした。流出液がなくなったことを確認した後、樹脂をバットに取り出し、樹脂の軟化点が78℃であるジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂（A1）を作製した。

5 合成例2
(A-2) ジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂の合成
上記のジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂（A1）を、常圧下、110℃で6時間加熱し、樹脂の軟化点が110℃であるジヒドロベ
10 ンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂（A2）を作製した。

15 合成例3
(A-3及び4) ジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする熱硬化性樹脂の合成

(1) フェノールノボラックの合成
フェノール1.9kg、ホルマリン（37%水溶液）1.15kg、シュウ酸4
gを5L容フラスコに仕込み、還流温度で6時間反応させた。引き続き、内部
を6666.1Pa以下に減圧して、未反応のフェノール及び水を除去した。得
られた樹脂は、軟化点89℃（環球法）、{(3核体+3核体以上)/(2核体)}
の比=89/11（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面
積比）であった。ここで核体とはフェノール基部分である。

20 (2) ジヒドロベンゾオキサジン環の導入
上記により合成したフェノールノボラック樹脂1.7kg（ヒドロキシル基1
6mmolに相当）を、アニリン1.49kg（16mmolに相当）と、80℃で5時間
攪拌し、均一な混合溶液を調整した。5L容フラスコ中に、ホルマリン1.6
25 2kgを仕込み90℃に加熱した。次いで、その中にノボラック/アニリン混合
溶液を30分間かけて、徐々に添加した。添加終了後30分間、還流温度に保つ
たものと、添加終了後90分間、還流温度に保つたものとの2種を作製し、そ
の後に100℃で2時間6666.1Pa以下に減圧して縮合水を除去し、反応
し得るヒドロキシル基95%が、ジヒドロベンゾオキサジン化された熱硬化性

樹脂を2種類得た。以下得られた樹脂は、添加終了後30分間、還流温度に保った軟化点が70℃のもの（A3）と、添加終了後90分間、還流温度に保った軟化点が105℃のもの（A4）の2種類を得た。

（B）フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類の重縮合物

(B1) LA-7054 (大日本インキ化学工業(株)商品名)、窒素含有量12%、OH当量127

(B2) LA-1356 (大日本インキ化学工業(株)商品名)、窒素含有量19%、OH当量146

10 (C) エポキシ樹脂

(C1) フェノールノポラック型エポキシ樹脂

エポキシ当量170～180g/eq、常温で液状

(C2) ピスフェノールF型エポキシ樹脂

Mw=2,000、エポキシ当量950～1050g/eq、常温で固

15 体

(C3) ピスフェノールF型エポキシ樹脂

Mw=340、エポキシ当量160～180g/eq、常温で液体

(D) 無機充填剤

水酸化アルミニウム

20 平均粒径が3μm～5μm、純度99%以上

(E) 縮合リン酸エステル

PX-200 (大八化学工業(株)商品名)

(F) エポキシ化ポリブタジエン

PB-3600 (ダイセル化学工業(株)商品名)

25 (G) 共重合体

ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体

EXL-2655、吳羽化学工業(株)商品名

実施例1～17及び比較例1～10

表1～4に示した固形分配合の樹脂組成物を、メチルエチルケトンに溶解さ

- せ、更に無機充填剤の沈降防止剤（商品名：エアロジル200、日本エアロジル製）を有機固形分の0.3部添加し、還元剤（商品名：ヨシノックスBB、吉富製薬製）を有機固形分の0.3部添加した後、溶液の不揮発分を65～75%になるようにメチルエチルケトンで調整してワニスを作製した。この後、
5 ワニスをガラスクロス（0.2mm）に含浸させ、160℃で4分間乾燥してプリプレグを得た。

- 次いで、このプリプレグ1枚のみ、4枚重ねたもの又は8枚重ねたものの両面に35μmの銅箔を重ね、温度185℃、圧力4MPaにて100分間加熱加圧成形して厚さ0.2mm（プリプレグ1枚）、厚さ0.8mm（プリプレグ4枚）、
10 厚さ1.6mm（プリプレグ8枚）の両面銅張積層板を作製した。

- そして、前記作製したプリプレグと前記で作製した両面銅張積層板を用い、18μm銅箔／プリプレグ／プリプレグ1枚の両面銅張積層板（全面銅残し）／プリプレグ／18μm銅箔の順番に配し、その他は多層配線板製造の定法に従い、4層配線板を製造した。

- 15 更に、その4層配線板の両側にビルドアップ層として、ハロゲンフリー銅箔付き樹脂フィルム（商品名：MCF-4000G、日立化成工業（株）商品名）を配し、温度185℃、圧力3MPaにて100分間加熱加圧成形して、ビルドアップ構成の6層配線板を作製した。

- 以上作製した両面銅張積層板（プリプレグ8枚のもの）について誘電正接、
20 弹性率、打ち抜きはくり量、難燃性（難燃性については、プリプレグ8枚の両面銅張積層板とプリプレグ4枚の両面銅張積層板を使用）、耐湿耐熱性、Tgを調べた。

- 表5～8に、誘電正接a、曲げ弾性率b、6層板そり量c、耐燃焼性（難燃性）d、打抜きはくり量e、ドリル折れ性f、内層ピール強度g、はんだ耐熱性h、及びガラス転移温度iに関する特性の結果を示す。
25

なお、特性試験の方法は以下の通りとした。

(a) 誘電正接

ストリップラインを用いた共振法で、IPC TM-650 2.5.5.5に従い、1GHzでの誘電正接を測定した。

(b) 曲げ弾性率

J I S C 6 4 8 1 の曲げ試験時の初期弾性率を測定した。

(c) 6層板そり量：

ビルドアップ構成6層配線板（ 250×250 mmサイズのもの）の表層銅箔
5 をエッティングにより全部除去した後、ソルダーレジストの乾燥工程を想定した
150°C 30分の乾燥を行い、その後、そり量を測定した。6層板そり量として表に示す。

(d) 耐燃焼性（難燃性）：UL 94に準拠する。

(d 1) 難燃性 1. 6mm：プリプレグ8枚の両面銅張積層板使用

10 (d 2) 難燃性 0. 8mm：プリプレグ4枚の両面銅張積層板使用

(e) 打抜はくり量

作製した両面銅張積層板の銅箔をエッティングにより除去し、試料とし、DIN金型を用い、外形打ち抜き加工時の層間はくり量（mm）を実測して求めた。

(f) ドリル折れ性：

15 4層配線板を4枚重ね、Φ0. 25mmの小径ドリル加工を回転数10krpm、送り速度2mm/分の条件にて実施し、最大3,000穴までの穴あけにおけるドリル折れ性のテストを実施した。◎は、3,000穴以上でも折れなし、○は、3,000穴以内で折れ、△は、2,000穴以内で折れ、×は、30穴以内で折れを意味する。

20 (g) 内層ピール強度：

4層配線板を用いて内層銅とプリプレグ層の接着性として内層ピール強度（kN/mm）を測定した。

(h) はんだ耐熱性

121°C、2130hPaのプレッシャークッカー処理装置内に6時間保持後の試験片（50mm×50mmの片面半銅付き）を、260°Cに加熱したはんだ槽に30秒間沈め、(h 1) ふくれ及び(h 2) ミーズリングの発生の有無を肉眼にて観察した。表中の各記号は、○：変化なし、△：ミーズリング又は目浮き発生、×：ふくれ発生を意味する。

(i) ガラス転移温度 (Tg)

J I S - C - 6 4 8 1 に規定された T M A 法に従って測定した。なお、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で試料がガラス転移温度以上になるまで加熱し、一度室温まで冷却してから再度昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの寸法変化量を測定し、“温度ー寸法”カーブからガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) を求めた。

表1：組成物の配合（その1）（重量部）

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
A1	43	43	43	0	0	0	0
A2	0	0	0	43	43	0	0
A3	0	0	0	0	0	68	0
A4	0	0	0	0	0	0	68
B1	0	0	0	0	0	16	16
B2	21	21	21	21	21	0	0
C1	36	36	36	36	36	16	16
C2	0	0	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	0	0	0
D	63	63	63	63	63	82	82
E	17	17	17	17	0	12	12
F	4	4	0	0	0	4	4
G	4	0	0	0	0	0	0

注：表中、重量部の基準は、成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部である。

5

表2：組成物の配合（その2）（重量部）

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
A1	43	43	43	0	0	0	0
A2	0	0	0	43	43	0	0
A3	0	0	0	0	0	41	41
A4	0	0	0	0	0	0	0
B1	0	0	0	0	0	0	0
B2	21	21	21	21	21	18	18
C1	36	36	36	36	36	25.5	25.5
C2	0	0	0	0	0	15.5	15.5
C3	0	0	0	0	0	0	0
D	63	63	63	260	0	62	62
E	17	17	27	0	0	17	17
F	4	12	0	0	0	4	0
G	12	0	0	0	0	0	0

注：表中、重量部の基準は、成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部である。

表3：組成物の配合（その3）（重量部）

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
A1	0	0	0	0	0	0	0
A2	0	0	0	0	0	0	0
A3	0	41	68	41	68	41	41
A4	41	0	0	0	0	0	0
B1	0	0	16	0	0	0	0
B2	18	18	0	18	16	18	18
C1	25.5	36	3	25.5	3	39	16
C2	15.5	5	13	0	0	2	25
C3	0	0	0	15.5	13	0	0
D	62	82	82	62	82	62	62
E	17	17	12	17	12	17	17
F	0	4	4	4	4	4	4
G	0	0	0	0	0	0	0

注：表中、重量部の基準は、成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部である。

5

表4：組成物の配合（その4）（重量部）

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A1	0	0	0	0	0	0
A2	23	47	78	0	0	0
A3	0	0	0	23	36	78
A4	0	0	0	0	0	0
B1	16	15	16	16	16	16
B2	0	0	0	0	0	0
C1	61	48	6	48	35	1
C2	0	0	0	13	13	5
C3	0	0	0	0	0	0
D	82	82	82	82	82	82
E	12	12	12	12	12	12
F	4	4	4	4	4	4
G	0	0	0	0	0	0

注：表中、重量部の基準は、成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部である。

表5：特性評価（その1）

特性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
誘電正接 (1GHz)	0.011	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
曲げ弾性率	31	31	31	31	31	32	32
6層板そり量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
耐燃焼性 (1.6mm)	V-0						
耐燃焼性 (0.8mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
打抜はくり量	0.7	1	1.2	1.5	1.3	1.5	3
ドリル折れ性	○	○	○	○	○	○	○
内層ピール強度	0.75	0.55	0.55	0.5	0.6	0.5	0.4
はんだ耐熱性 (ふくれ)	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性 (ミーズリンク)	○	○	○	○	○	○	○
Tg (°C)	145	147	148	148	152	148	148

表6：特性評価（その2）

特性	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
誘電正接 (1GHz)	0.014	0.013	0.011	0.008	0.014	0.0070	0.0071
曲げ弾性率	28	27	27	34	28	27	28
6層板そり量	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4
耐燃焼性 (1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐燃焼性 (0.8mm)	燃焼	燃焼	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
打抜はくり量	0.6	0.9	1.3	3.2	0.9	0.8	1.0
ドリル折れ性	○	○	○	○	○	○	○
内層ピール強度	0.72	0.53	0.51	0.22	0.52	0.75	0.55
はんだ耐熱性 (ふくれ)	○	○	○	×	○	○	○
はんだ耐熱性 (ミーズリンク)	×	×	×	×	○	○	○
Tg (°C)	110	115	105	155	155	142	147

表7：特性評価（その3）

特性	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
誘電正接 (1GHz)	0.0070	0.0070	0.0060	0.0070	0.0060	0.0070	0.0071
曲げ弾性率	28	29	31	27	31	28	26.5
6層板そり量	0.4	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4	1.0
耐燃焼性 (1.6mm)	V-0						
耐燃焼性 (0.8mm)	V-0						
打抜はくり量	1.3	1.0	1.0	1.2	1.5	1.4	0.7
ドリル折れ性	◎	△	×	◎	△	◎	◎
内層ピール強度	0.50	0.70	0.50	0.60	0.50	0.55	0.78
はんだ耐熱性 (ふくれ)	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性 (ミーズリング')	○	○	○	○	○	○	○
Tg (°C)	148	144	144	144	148	144	118

表8：特性評価（その4）

特性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
誘電正接 (1GHz)	0.022	0.019	0.008	0.0120	0.0110	0.0060
曲げ弾性率	25	26	34	24	25	34
6層板そり量	1.5	1.2	0.2	1.7	1.5	0.2
耐燃焼性 (1.6mm)	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
耐燃焼性 (0.8mm)	V-1	V-1	V-0	V-1	V-1	V-0
打抜はくり量	1	1.2	3	0.7	1.0	2.8
ドリル折れ性	◎	◎	○	◎	○	◎
内層ピール強度	0.65	0.6	0.1	0.75	0.65	0.10
はんだ耐熱性 (ふくれ)	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性 (ミーズリング')	×	○	○	○	○	○
Tg (°C)	118	122	155	115	119	148

5 上記の結果から、本発明によれば、低誘電正接かつ、高弾性率でビルドアップ構成時のそりが少なく、高耐熱性、高Tgであると同時に、打ち抜き加工時に発生する層間はくりを抑え、小径ドリル折れ性等に優れ、ハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.25重量%以下にて難燃性の規格UL94において

てV-0を達成可能であることが確認できた。また、ハロゲン含有量は、臭素イオンで0.02重量%以下、塩素イオンでも0.01重量%以下であった。

産業上の利用可能性

5 本発明によれば、低誘電正接、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、高Tg、難燃性等の特性と加工性がバランス良く優れた熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、配線板用積層板及びプリント配線板、成型材料、接着用組成物を得ることができる。

更に、本発明の組成物に、難燃性を高める作用を有する添加物として、無機10充填剤又は縮合リン酸エステルを添加することにより、これらの難燃作用や作用温度域の異なる難燃剤の併用により各々の難燃剤を単独で用いた場合に比較して相乗効果を得ることが可能となり安定かつ難燃性、及び他特性バランスの優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

また、本発明によれば、低誘電正接かつ、高弾性率でピルドアップ構成時の15それが少なく、高耐熱性、高Tgであると同時に、優れた打ち抜き加工性やドリル加工性、及び多層配線板の内層回路と接する樹脂層との接着力を示す内層ピール強度が向上し、ハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.25重量%以下であり、かつ難燃性の規格UL94においてV-0が達成可能なプリント配線板用の積層板及びプリント配線板材料を得ることができる。

請求の範囲

1. 下記成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、
 - 5 (A) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とする熱硬化性樹脂35～75重量部；
 - (B) フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類の重縮合物10～25重量部；及び
 - (C) エポキシ樹脂10～45重量部を含み、かつ
 - 10 該成分（C）中に、成分（C）の0～100重量%の量で、
 - (i) 重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂、又は
 - (ii) 重量平均分子量1,000～3,000であるビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合エポキシ樹脂
 - 15 を含む熱硬化性樹脂組成物。
2. 更に、（D）無機充填剤を、該成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、5～300重量部含む、請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 更に、（E）縮合リン酸エステルを、該成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、5～35重量部含む、請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。
4. 該成分（A）の軟化点が、110℃以下である、請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の組成物。
5. 更に、（F）エポキシ化ポリブタジエンを、該成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、1～20重量部含む、請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の組成物。
- 20 6. 更に、（G）共重合成分が、架橋構造を有し、かつ平均粒径2μm以下の粒子状形状を有する架橋性共重合体であり、かつアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシル、ブタジ

エン、メタクリル酸アルキル及びスチレンからなる群より選択される少なくとも1のものであり、そして該成分（A）、（B）及び（C）の有機固形分の総量100重量部当たり、該成分（G）を、1～10重量部含む、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の組成物。

- 5 7. 該組成物中の各ハロゲン元素の含有量が、0.25重量%以下である、請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の組成物。
8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の組成物を用いたプリプレグ。
9. 該プリプレグの基材が、織布又は不織布である、請求の範囲第8項記載10のプリプレグ。
10. 請求の範囲第8項又は第9項に記載のプリプレグを、その片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られるプリント配線板用の積層板。
11. 請求の範囲第10項に記載の配線板用積層板を用いたプリント配線板。
12. 請求の範囲第8項又は第9項に記載の異種又は同種のプリプレグと、
15 請求の範囲第10項記載のプリント配線板用の積層板又は請求の範囲第11項記載のプリント配線板とを用いたプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L61/34, C08J5/24, B32B15/08, H05K1/03,
H05K3/46//C08L61:34, C08L63:00, (C08L61/34, C08L61:34, C08L63:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L61/00-61/34, C08L63/00-63/10, C08J5/24, B32B15/08,
H05K1/03, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-158352, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0005], [0006], [0012], [0013], [0019], [0020] (Family: none)	1,2,4,7,8-11
P,X	JP, 2001-106869, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0009], [0020], [0024], [0027], [0032] (Family: none)	1,2,4-7
P,X	JP, 2001-131393, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims 1, 2, 7, 8; Par.. Nos. [0012], [0014], [0016], [0037] (Family: none)	1-3,7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance,
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 March, 2002 (25.03.02)	Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00063

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-158352, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Full text (Family: none)	12
Y	JP, 7-330928, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims 6 to 7; Figs. 5 to 12 (Family: none)	12
A	JP, 2000-7901, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/00063

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L61/34, C08J 5/24, B32B15/08,
 H05K 1/03, H05K 3/46 // C08L61:34, C08L63:00,
 (C08L61/34, C08L61:34, C08L63:08)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L61/00-61/34, C08L63/00-63/10
 C08J 5/24, B32B15/08,
 H05K 1/03, H05K 3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1992-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
 CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-158352 A (日立化成工業株式会社) 1999.06.15 請求項1-3, 第5, 6, 12, 13, 19, 20段落 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7, 8-11
P, X	JP 2001-106869 A (日立化成工業株式会社) 2001.04.17 請求項1-2, 第9, 20, 24, 27, 32段落 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7
P, X	JP 2001-131393 A (日立化成工業株式会社) 2001.05.15 請求項1, 2, 7, 8, 第12, 14, 16, 37段落 (ファミリーなし)	1-3, 7

C欄の続きを以て文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 02

国際調査報告の発送日

09. 04. 02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三谷祥子



4 J 3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/00063

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-158352 A (日立化成工業株式会社) 1999.06.15 全文 (ファミリーなし)	12
Y	JP 7-330928 A (松下電工株式会社) 1995.12.19 請求項6-7, 図5-12 (ファミリーなし)	12
A	JP 2000-7901 A (日立化成工業株式会社) 2000.01.11, 全文 (ファミリーなし)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.